

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 03087827 A

(43) Date of publication of application: 12.04.91

(51) Int. Cl

**G03F 7/004**

(21) Application number: 01224930

(22) Date of filing: 31.08.89

(71) Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(72) Inventor: YAMAGUCHI JUN  
WASHISU SHINTARO  
MATSUMOTO HIROTAKA  
FUKUSHIGE YUICHI

**(54) PHOTOSENSITIVE AND THERMOSENSITIVE RECORDING MATERIAL**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To form the above material as a monosheet type and to obtain distinct multicolor images only by the exposing and heating by providing two layers of specific photosensitive and thermosensitive layers consisting of a photosetting compsn. contg. colorless dyes and providing an intermediate layer contg. a UV absorbent therebetween.

**CONSTITUTION:** Two layers of the photosensitive and thermosensitive layers contg. the photosetting compsn. which contain an electron acceptive and polymerizable vinyl monomer and a photopolymer. initiator and microcapsules contg. the electron donative colorless dyes are provided and the intermediate layer contg. the UV absorbent is provided therebetween. The photosetting compsn. is cured by image exposing and is thereafter uniformly heated to bring the electron acceptive monomer and the electron donative colorless

dyes of the microcapsules into contact with each other to develop colors. The cured part is delayed in diffusion and the contact with the colorless dyes is hindered so that no colors are developed in the cured part. The overlap regions of photosensitive wavelength regions are eliminated by the intermediate layer. The distinct multicolor images are thus obtd.

**COPYRIGHT:** (C)1991,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報 (A) 平3-87827

⑬ Int.Cl.<sup>9</sup>  
G 03 F 7/004

識別記号 514 庁内整理番号 7124-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)4月12日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全18頁)

⑮ 発明の名称 感光・感熱性記録材料

⑯ 特 願 平1-224930  
⑰ 出 願 平1(1989)8月31日

⑱ 発明者 山口潤 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フィルム株式会社内  
⑲ 発明者 鶯巣信太郎 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フィルム株式会社内  
⑳ 発明者 松本浩隆 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フィルム株式会社内  
㉑ 発明者 福重裕一 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フィルム株式会社内  
㉒ 出願人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

明細書

1. 発明の名称

感光・感熱性記録材料

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に

① 電子受容性でかつ重合性のビニルモノマーおよび光重合開始剤を含有する光硬化性組成物  
および

② 電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセル

を含有する感光・感熱層を少なくとも二層有し、感光・感熱層の間に紫外線吸収剤を含有する中間層を設けたことを特徴とする感光・感熱性記録材料。

(2) 請求項(1)において、該紫外線吸収剤が微粒子状に分散されていることを特徴とする感光・感熱性記録材料。

(3) 請求項(2)において、該紫外線吸収剤がラテックス分散されたものであることを特徴とする感光・感熱性記録材料。

(4) 請求項(2)において、該紫外線吸収剤が紫外線吸収剤モノマーを共重合したラテックスであることを特徴とする感光・感熱性記録材料。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、コピアやファクス、プリンター、ラベル、カラーブルーフ、オーバーヘッドプロジェクター、第2原図等の用途に用いることできるフォトサーモグラフィーを用いた新規な感光・感熱性記録材料に関する。

更に詳しくは、不要な消耗品を用いない新規なモノシート型記録材料に関する。

「従来の技術」

画像露光した後一様に加熱することにより現像することにより画像を得る方法はフォトサーモグラフィー(感光感熱画像形成方法)と呼ばれ、乾式処理だけで簡便に画像が得られるという特徴を持つ。

これらの方針としては、例えば、開昭52-89815号公報に開示されているごとく、光量

合組成」と感熱発色材料を用いて、熱現像により可視画像を形成する方法が知られている。これは、二成分型感熱発色材料の二つの成分を、光重合組成物を含有するマイクロカプセルの内と外または両側に分離して配置した材料を、露光し加熱すると、露光により硬化した部分では感熱材料が移動しないため発色しないが、未露光部分では移動して反応、発色して画像が形成されるものである。

しかし、この方法では熱現像時の光硬化部の発色を充分には抑えられず、所謂地獄カブリの大きな不鮮明な画像しか得られない。

また他の方法として、例えば、特開昭B1-123838号公報に開示されているごとく、酸性基を有するビニルモノマーと光重合開始剤から成る光重合性組成物と酸により色素を生成できる色素プレカーラーからなる記録材料が知られている。この記録材料は、画像露光した後、上記の色素プレカーラーと近接した状態で一様に加熱して、並歎してきた未重合の酸基を有するモノマーと色素プレカーラーを反応させることにより可視画像を

形成する。これらの記録材料は二つのシートを用いた転写型も可能であるが、不要なシートを用いないモノシート型の形態が特に望ましい。

この方法を用いれば、感光波長と発色色相の異なる感光・感熱層を少なくとも二層積層すれば、モノシートで多色の記録材料が得られることになる。

しかし、各感光・感熱層の感光波長域を分離することは困難であった。従来知られている光重合開始剤もしくは光重合開始剤／分光増感剤の組合せを用いた場合、各層の感光波長域はオーバーラップしてしまい、各層を独立に光重合させることは困難であった。この点に関しては例えば特開昭61-24485号（或いは米国特許第4,576,891号）に見られるような感光性組成物中に紫外線吸収剤を添加する試みが開示されている。しかしこの方法では改善は見られるものの、感光波長域のオーバーラップは依然大きい。

我々は、この感光波長域のオーバーラップを少なくする手段に関して鋭意研究を重ね本発明に到達

した。本発明においては感光・感熱層の間に紫外線吸収剤を含有する中間層を設けて下層に到達する光を制限することでこのオーバーラップ領域をなくすることに成功した。

#### 「本発明の目的」

本発明の第一の目的は、光硬化で得られるポリマー画像を熱処理で可視画像に変換（現像）する方式を用いた多色の感光・感熱性記録材料を提供する事である。

第二の目的は、画像露光と熱処理という簡便な操作で画像を得る事の出来る多色の感光・感熱性記録材料を提供する事である。

第三の目的は、不要な消耗品を用いないモノシート型の多色の記録材料を提供する事である。

第四の目的は、各感光・感熱層の感光波長域の重なりが少なく、各色画像を独立に記録できる多色の感光・感熱性記録材料を提供する事である。

#### 「問題点を解決するための手段」

本発明の目的は、支持体上に ①電子受容性でかつ重合性のビニルモノマーおよび光重合開始剤を含有する光硬化性組成物を画像露光して硬化させ、その後、均一に加熱する事によって未硬化部分において電子受容性のモノマーとマイクロカプセル中の電子供与性無色染料を接触させ発色させる方法により得られる。

硬化部分では電子受容性のモノマーの分子が遠くなり電子供与性無色染料との接触が妨げられて発色しない。

本発明においては上記光硬化性組成物を含有する感光・感熱層を少なくとも二層有し、各層の発色色相が異なりかつ各層の感光波長域が異なっているため、各層に異なった色の画像を独立に形成

させることができる。

従来知られている光重合開始剤もしくは光重合開始剤／分光増感剤の組合せを用いた場合、各層の感光波長域はオーバーラップしてしまうが、本発明においては感光・感熱層の間に紫外線吸収剤を含有する中間層を設けて下層に到達する光を制限することでのオーバーラップ領域をなくすることに成功した。

この紫外線吸収剤を中間層に導入する方法としては従来知られている様々な方法を利用できる。ひとつには紫外線吸収剤を水不溶性の有機溶媒に溶解してその溶液を界面活性剤を含有する水性分散液中に乳化分散し微小な液滴にして中間層に導入する所謂乳化分散法と呼ばれる方法がある。この方法の場合有機溶媒もしくは界面活性剤が感光する感光・感熱層に作用して発色濃度を低下させる等の悪作用が生じることがある。またひとつには紫外線吸収剤を担持したポリマーラテックスを中間層に導入する方法がある。紫外線吸収剤を担持したポリマーラテックスは業界公知の方法を用

いて得ることができる。一例を挙げるならば、紫外線吸収剤を水不溶性の揮発性の有機溶媒に溶解してその溶液を界面活性剤を含有する水性分散液中に乳化分散し微小な液滴にしその後ポリマーラテックスと混合すればよい。この方法の場合にも用いる界面活性剤の悪作用が生じることがある。またひとつには紫外線吸収剤単量体を重合成分として含有するポリマーラテックスを中間層に導入する方法がある。用いる界面活性剤の量が最も少くなり界面活性剤の悪作用が最も起りにくいため、この方法が最も好ましい。

本発明の感光・感熱層は目的に応じて様々な構成にて作成することができる。

好ましいひとつの構成は、電子受容性でかつ重合性のビニルモノマーおよび光重合開始剤を含有する光硬化性組成物の連続相中に電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセルが存在する層を支持体上に設けた構成である。この連続相は光硬化性組成物とバインダーとの混合物であってもよい。

また、他の好ましい構成は、電子受容性でかつ重合性のビニルモノマーおよび光重合開始剤を含有する光硬化性組成物と電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセルが主にバインダーより成る連続相中に存在する層を支持体上に設けた構成である。

本発明の多色の記録材料としては、例えば、異なる色相に発色する電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセルと異なる波長の光に感光する光硬化性組成物とを各層に含む多層の記録材料の構成を用いることができる。例えば、シアンに発色する電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセルと波長λ1に感光する光硬化性組成物とを含有した層を支持体上に設け、その上に波長λ2

より短波の光を吸収する中間層を設け、その上にマゼンタに発色する電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセルと波長λ2に感光する光硬化性組成物を含有した層を設け、その上に波長λ2より短波の光を吸収する中間層を設け、その上にイエローに発色する電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセルと波長λ3に感光する光硬化性組成物とを含有した層を設け、更にその上に保護層を設けた構成等を用いることができる。

本発明で用いられる電子受容性でかつ重合性のビニルモノマーとしては分子中に電子受容性基とエチレン性不飽和結合を含有する化合物であればよい。このような化合物としては、例えば特開昭63-173682号に記載されているヒドロキシ基を有する安息香酸のメタアクリロキシエチルエステルや同59-83693号、同60-141587号、同62-99190号に記載されているヒドロキシ基を有する安息香酸ヒドロキシメチルステレンとのエステルや欧洲特許

29323号に記載されているヒドロキシステレンや特開昭62-167077号、同62-16708号に記載されているハロゲン化亞鉛のN-ビニルイミダゾール錯体や同63-317558号に記載されている顔色剤モノマー等を参考にして合成できる様々な化合物が使用できる。

具体例としては例えば、ステレンスルホニルアミノサリチル酸、ビニルベンジルオキシフタル酸、 $\beta$ -メタクリロキシエトキシサリチル酸亞鉛、 $\beta$ -アクリロキシエトキシサリチル酸亞鉛、ビニロキシエチルオキシ安息香酸、 $\beta$ -メタクリロキシエチルオルセリニート、 $\beta$ -アクリロキシエチルオルセリニート、 $\beta$ -メタクリロキシエトキシフエノール、 $\beta$ -アクリロキシエトキシフエノール、 $\beta$ -メタクリロキシエチル- $\beta$ -レゾルシネット、 $\beta$ -アクリロキシエチル- $\beta$ -レゾルシネット、ヒドロキシステレンスルホン酸-N-エチルアミド、 $\beta$ -メタクリロキシプロピル- $\beta$ -ヒドロキシベンゾエート、 $\beta$ -アクリロキシプロピル- $\beta$ -ヒドロキシベンゾエート、メタクリロキシメチルフェノール、アクリロキシメチルフェノール、メタクリルアミドプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、 $\beta$ -メタクリロキシエトキシジヒドロキシベンゼン、 $\beta$ -アクリロキシエトキシエトキシジヒドロキシベンゼン、アーステレンスルホニルオキシ- $\beta$ -メタクリロキシプロ

パンカルボン酸、 $\alpha$ -アクリロキシプロピル- $\alpha$ -ヒドロキシエチルオキシサリチル酸、 $\beta$ -ヒドロキシエトキシカルボニルフェノール、 $\beta$ -メタクリロキシエチル- $\beta$ -ヒドロキシシンナメート、 $\beta$ -アクリロキシエチル- $\beta$ -ヒドロキシシンナメート、3,5ジスチレンスルホン酸アミドフェノール、メタクリロキシエトキシフタル酸、アクリロキシエトキシフタル酸、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、アクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、 $\beta$ - $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェノール、 $\beta$ -メタクリロキシエチル- $\beta$ -ヒドロキシベンゾエート、 $\beta$ -アクリロキシエチル- $\beta$ -ヒドロキシベンゾエート、 $\beta$ -メタクリロキシエチル- $\beta$ -レゾルシネット、 $\beta$ -メタクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、 $\beta$ -アクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、N,N'-ジ- $\beta$ -メタクリロキシエチルアミノサリチル酸、N,N'-ジ- $\beta$ -アクリロキシエチルアミノサリチル酸、N,N'-ジ-

$\beta$ -メタクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸、N,N'-ジ- $\beta$ -アクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸などやこれらの金属塩例えれば亞鉛塩を好ましく用いる事ができる。

本発明に好適に用いられる光重合開始剤としては、前記のエチレン性不飽和結合を含有する化合物の光重合を開始し得る化合物のなかから1種または2種以上の化合物を組み合わせて選ぶことができる。

光重合開始剤の好ましい具体例として、次の化合物を挙げることができる。芳香族ケトン類：例えれば、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノアセトフェノン、ベンジル、アントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-メチルアントラキノン、キサントン、チオキサントン、2-クロルテオキサントン、2,4-ジエチルテオキサントン、

フルオレノン、アクリドン；およびベンゾインおよびベンゾインエーテル類；例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル；および2, 4, 5-トリアリールイミダゾールニ量体；例えば2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾールニ量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾールニ量体、2-(o-ブルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾールニ量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾールニ量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾールニ量体；およびポリハロゲン化合物、例えば四溴化炭素、フェニルトリブロモメチルスルホン、フェニルトリクロロメチルケトンおよび特開昭53-133428号、特公昭57-1818号、特公昭57-6086号、米国特許第3615455号の各明細書中に記載の化合物、特開昭58-29803号記載のトリ

ハロゲン置換メチル基を有するS-トリアジン誘導体；例えば、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-メトキシ-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-(P-メトキシステリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン等の化合物。；および例えば特開昭59-188340号記載の有機過酸化物；例えばメチルエチルケドンバーオキサイド、シクロヘキサンバーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンバーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイド、ジターシャリーブチルジバーオキシソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルバーオキシ)ヘキサン、ターシャリーブチルバーオキシベンゾエート、a, a'-ビス(ターシャリーブチルバーオキシソブロピル)ベンゼン、ジクミルバーオキサイド、3, 3', 4, 4'-テトラ-(ターシャリーブチルバーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等の化合物。お

および例えば米国特許第4743530号に記載のアジニウム塩化合物；および例えばヨーロッパ特許第0223567号に記載の有機ホウ素化合物；例えばトリフェニールブチルポレートのテトラメチルアンモニウム塩、トリフェニールブチルポレートのテトラブチルアンモニウム塩、トリ(p-メトキシフェニール)ブチルポレートのテトラメチルアンモニウム塩等；その他ジアリールヨードニウム塩類や鉄アレン錯体等当業界周知の光重合開始剤等が有用に使用できる。

また光重合開始剤系として、二種またはそれ以上の化合物の組合せが知られておりこれらの組合せも本発明に使用する事ができる。二種またはそれ以上の化合物の組合せの例としては、2, 4, 5-トリアリールイミダゾールニ量体とメルカブトベンズオキサゾール等との組合せ、米国特許第3427161号明細書に記載の4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンとベンゾフェノンまたはベンゾインメチルエーテルとの組合せ、米国特許第4238850号明細書に記載のベン

ソイル-N-メチルナフトチアゾリンと2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4'-メトキシフェニル)-トリアゾールの組合せ、また特開昭57-23602号明細書に記載のジアルキルアミノ安息香酸エステルとジメチルチオキサントンの組合せ、また特開昭59-78339号明細書の4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンとベンゾフェノンとポリハロゲン化メチル化合物の三種組合せを挙げることができる。より好ましい例として4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンとベンゾフェノンの組合せ、2, 4-ジエチルチオキサントンと4-ジメチルアミノ安息香酸エチルの組合せ、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンと2, 4, 5-トリアリールイミダゾールニ量体の組合せが挙げられる。

これらの光重合開始剤の中で特に好ましい化合物としてはベンゾインエーテル類、トリハロゲン置換メチル基を有するS-トリアジン誘導体、有機過酸化物、アジニウム塩化合物 および有機ホウ

素化合物を挙げることができる。

光重合開始剤の含有量は、光重合性組成の全重量基準で、好ましくは0.01～20重量%、そしてより好ましくは0.2～15重量%であり、最も好ましい含有量は5～10重量%である。0.01重量%未満では感度が不足し、10重量%を超えると感度の増加は期待できない。

本発明の光硬化性組成物には電子受容性でかつ重合性のビニルモノマーおよび光重合開始剤のほかにその感光波長を調整するための分光増感色素を含有してもよい。分光増感色素としては当該界公知の様々な化合物を使用することができます。分光増感色素の例は上述した光重合開始剤に関する特許や、Research Disclosure, Vol. 200, 1980年12月, Item 20036 や「増感剤」(徳丸克巳・大河原信一郎 講談社 1987年)の160-163ページ等を参考にできる。

具体的な分光増感色素の例としては、例えば、特開昭58-15503号公報には3-ケトクマリン化合物が、特開昭58-40302号公報に

促進するための助剤として、還元剤例えは酸素除去剤 (oxygen scavenger) 及び活性水素ドナーの連鎖移動剤、さらに連鎖移動的に重合を促進するその他の化合物を併用することもできる。有用であることの見いだされている酸素除去剤はホスフイン、ホスホネート、ホスフアイト、第1錫塩及び酸素により容易に酸化されるその他の化合物である。例えはN-フェニルグリシン、トリメチルバルビツール酸、N,N-ジメチル-2,6-ジイソブロビルアニリン、N,N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリン等である。さらに以下に示すようなチオール類、チオケトン類、トリハロメチル化合物、ロフインダイマー化合物、ヨードニウム塩類、スルホニウム塩類、アジニウム塩類、有機過酸化物等も重合促進剤として有用である。

また、本発明の光重合性組成物中に、必要に応じて非重合性の電子受容性化合物を併用することができる。この併用により発色感度が向上する。電子受容性化合物としては、フェノール誘導体、サリチル酸誘導体、芳香族カルボン酸の

はテオピリリウム塩が、特公昭59-28328号、同60-53300号にはナフトチアゾールメロシアニン化合物が、特公昭61-8621号、同62-3842号、開昭59-89303号、同60-80104号各公報にはそれぞれメロシアニン化合物が開示されている。これらの分光増感剤によって光重合開始剤の分光感度は可視域までも伸ばすことができる。上述の例では光重合開始剤としてトリハロメチル-S-トリアジン化合物を取上げているが他の光重合開始剤と組合せてても良い。分光増感色素としては、ケト色素であるクマリン (ケトクマリン又はスルホノクマリンも含まれる) 色素、メロステリル色素、オキソノール色素及びヘミオキソノール色素、非ケト色素である非ケトポリメチル色素、アントラセン色素、ローダミン色素、アクリジン色素、アニリン色素及びアゾ色素、非ケトポリメチル色素としてのシアニン、ヘミシアニン及びステリル色素等が含まれる。

また、本発明の光重合性組成物は、更に重合を

金属塩、酸性白土、ベントナイト、ノボラック樹脂、金属処理ノガラック樹脂、金属錯体などが挙げられる。これらの例は特公昭40-9309号、特公昭45-14039号、特開昭52-140483号、特開昭48-51510号、特開昭57-210886号、特開昭58-87088号、特開昭59-11286号、特開昭60-176795号、特開昭61-85988号等に記載されている。これらの一部を例示すれば、フェノール性化合物としては、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アロバン、4-4'-アセチルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、1,1'-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1'-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルアタン、4,4'-イソオクチリデンジフェノール、4,4'-イソアリデンジフェノール、4-tert-オクチルフェノール、4-4'-メチルフェニルフェノール、4,4'-メチルシクロヘキシリデンフェノール、4,4'-

イソペンテリデンフェノール、p-ヒドロキシ安息 酸ベンジル等がある。サリチル酸誘導体としては4-ペンタデシルサリチル酸、3,5-ジ(  $\alpha$ -メチルベンジル)サリチル酸、3,5-ジ(ter-オクチル)サリチル酸、5-オクタデシルサリチル酸、5- $\alpha$ -(p- $\alpha$ -メチルベンジルフェニル)エチルサリチル酸、3- $\alpha$ -メチルベンジル-5-ter-オクチルサリチル酸、5-テトラデシルサリチル酸、4-ヘキシルオキシサリチル酸、4-シクロヘキシルオキシサリチル酸、4-デシルオキシサリチル酸、4-ドデシルオキシサリチル酸、4-ペンタデシルオキシサリチル酸、4-オクタデシルオキシサリチル酸等、及びこれらの置換、アルミニウム、カルシウム、銅、鉛等がある。これらの電子受容性化合物を併用する場合は電子供与性無色染料の5~100重量%使用することが好ましい。

本発明の光硬化性組成物には分子内に少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物を併用する事が出来る。例えばアクリル酸及びその塩、アクリル酸エステル類、アクリ

アミド類；メタクリル酸及びその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類；無水マレイン酸、マレイン酸エステル類；イタコン酸、イタゴン酸エステル類；ステレン類；ビニルエーテル類；ビニルエステル類；N-ビニル複素環類；アリールエーテル類；アリルエステル類等をもちいることができる。

これらの中で特に分子内に複数のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物が好ましく、例えば、トリメチロールプロパンやペンタエリスリトール等のような多価アルコールのアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル；およびアクリレートまたはメタクリレート末端エポキシ樹脂、アクリレートまたはメタクリレート末端ポリエ斯特等がある。特に好ましい化合物の具体例としては、例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシベンタアクリレート、ヘキサン

ジオール-1, 6-ジメタクリレートおよびジエチレングリコールジメタクリレート等である。

多官能モノマーの分子量については、約100~約5000が好ましく、より好ましくは、約300~約2000である。

これらの化合物の他に、光架橋性組成物として例えばポリケイ皮酸ビニル、ポリシンナミリデン酢酸ビニル、 $\alpha$ -フェニルマレイミド基をもつ感光性樹脂等を添加することができる。

更に、これらの化合物の他に、光重合性組成物の中には熱重合抑制剤を必要に応じて添加する事ができる。熱重合抑制剤は、光重合性組成物の熱的な重合や経時的な重合を防止するために添加するもので、これにより光重合性組成物の調製時や保存時の化学的な安定性を高めることができる。熱重合抑制剤の例として、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、 $\alpha$ -ブチルカテコール、ビロガロール、2-ヒドロキシベンゾフェノン、4-メトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、塩化第一銅、フェノテアジン、クロラニル、ナフテ

ルアミン、p-ナフトール、2, 6-ジ- $\alpha$ -ブチル-p-クレゾール、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、ピクリン酸、p-トルイジン等が挙げられる。

熱重合抑制剤の好ましい添加量は、光重合性組成物の全重量基準で0.001~5重量%であり、より好ましくは、0.01~1重量%である。0.001重量%未満では熱安定性が劣り、5重量%を越えると感度が低下する。

本発明の光硬化性組成物は必要に応じてマイクロカプセルに内包して使用してもよい。例えばヨーロッパ特許第0223587号や上記特許を参考にマイクロカプセルに内包させることができる。

本発明に係わる電子供与性無色染料は從来より公知のトリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、イソドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロビラン系化合物、フルオレン系化合物など各種

の化合物を使用できる。フタリド類の具体例は米国再発行特許明細 第23, 024号、米国特許明細 第3, 481, 111号、同第3, 481, 112号、同第3, 491, 116号および同第3, 508, 174号、フルオラン類の具体例は米国特許明細書第3, 624, 107号、同第3, 627, 787号、同第3, 641, 011号、同第3, 642, 828号、同第3, 681, 390号、同第3, 920, 510号、同第3, 959, 571号、スピロジビラン類の具体例は米国特許明細書第3, 871, 808号、ビリジン系およびピラジン系化合物類は米国特許明細書第3, 775, 424号、同第3, 853, 868号、同第4, 246, 318号、フルオレン系化合物の具体例は特願昭61-240988号等に記載されている。これらの一例を簡示すれば、トリアリールメタン系化合物としては、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,

3ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、等があり、ジフェニルメタン系化合物としては、4,4'-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、N-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等があり、キサンテン系化合物としては、ローダミン-8-アニリノラクタム、ローダミン-(p-ニトリノ)ラクタム、2-(ジベンジルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-8-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-6-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-6-N-シクロヘキシルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-6-N-イソブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-6-N-チトラヒドロフルフリルアミノフル

オラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ビペリジノアミノフルオラン、2-(o-クロロアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(3,4-ジクロロアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、等があり、テアジン系化合物としては、ベンゾイルロイコンメチレンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー等があり、スピロ系化合物としては3-メチル-スピロ-ジナフトビラン、3-エチル-スピロ-ジナフトビラン、3-ベンジルスピロ-ジナフトビラン、3-メチル-ナフト-(3-メトキシ-ベンゾ)-スピロビラン、3-プロピル-スピロ-ジベンゾビラン等がある。

特に、フルカラー記録材料に用いる場合、シアノ、マゼンタ、イエロー用の電子供与性無色染料としては米国特許第4, 800, 148号等を、イエロー発色タイプとしては米国特許第4, 800, 148号等を、シアノ発色タイプとしては特開昭63-53542号等を参考にできる。

本発明の電子供与性無色染料をマイクロカプセ

ル化する場合は当業界公知の方法で作ることができる。例えば米国特許第2800457号、同28000458号に見られるような親水性壁形成材料のコアセルベースョンを利用した方法、米国特許第3287154号、英国特許第890443号、特公昭38-18574号、同42-446号、同42-771号に見られるような界面重合法、米国特許第3418250号、同3660304号に見られるポリマーの析出による方法、米国特許第3796669号に見られるイソシアネートポリオール壁形成材料を用いる方法、米国特許第3914511号に見られるイソシアネート壁形成材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同4087376号、同4089802号に見られる尿素-ホルムアルデヒド系、尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025455号に見られるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシプロピルセルロース等の壁形成材料を用いる方法、特公昭36-9168号、特開昭51-8079号に

見られるモノマーの重合によるイン・シツ(1カ・リミット)法、英國特許第952807号、同965074号に見られる電解分散冷却法、米国特許第3111407号、英國特許第930422号に見られるスプレードライティング法等がある。これらに限定されるものではないが、芯物質を乳化した後マイクロカプセル壁として高分子膜を形成することが好ましい。

本発明のマイクロカプセル壁の作り方としては特に油滴内部からのリアクタントの重合によるマイクロカプセル化法を使用する場合、その効果が大きい。即ち、短時間内に、均一な粒径を持ち、生保存性にすぐれた記録材料として好ましいカプセルを得ることができる。

例えばポリウレタンをカプセル壁材として用いる場合には多価イソシアネート及び必要に応じてそれと反応しカプセル壁を形成する第2の物質(例えばポリオール、ポリアミン)をカプセル化すれば油性液体中に懸念し水中に乳化分散し次に濃度を上昇することにより、油滴界面で高分子形

成反応を起こして、マイクロカプセル壁を形成する。このとき油性液体中に低沸点の溶解力の強い補助溶剤を用いることができる。

この場合には、用いる多価イソシアネート及びそれと反応する相手のポリオール、ポリアミンについては米国特許第3281363号、同3773695号、同3793268号、特公昭48-40347号、同48-24158号、特開昭48-80191号、同48-84086号に開示されており、それらを使用することもできる。

多価イソシアネートとしては、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニル-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレン-1,4-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシ

アネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、アテレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート等のジイソシアネート、4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、トルエン-2,4,6-トリイソシアネートのごときトリイソシアネート、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネートのごときテトライソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、2,4-トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールの付加物のごときイソシアネートプレポリマーがある。

ポリオールとしては、脂肪族、芳香族の多価アルコール、ヒドロキシポリエステル、ヒドロキシ

リアルキレンエーテルのごときものがある。

特開昭60-49991号に記載された下記のポリオールも用いられる。エテレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ベンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、プロピレングリコール、2,3-ジヒドロキシブタン、1,2-ジヒドロキシブタン、1,3-ジヒドロキシブタン、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ベンタジオール、2,5-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ベンタンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジヒドロキシシクロヘキサン、ジエテレングリコール、1,2,6-トリヒドロキシヘキサン、2-フェニルプロピレングリコール、1,1,1-トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ベンタエリスリトール、ベンタエリスリトールエテレンオキサイド付加物、グリセリンエチレンオキサイド付加物、グリセリン、1,4-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、

レゾルシノールジヒドロキシエチルエーテル等の芳族多価アルコールとアルキレンオキサイドとの縮合生成物、 $\alpha$ -キシリレングリコール、 $\alpha$ -キシリレングリコール、 $\alpha, \alpha'$ -ジヒドロキシ- $\alpha$ -ジイソプロピルベンゼン、4,4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -フェニルメタン、2-( $\alpha, \alpha'$ -ジヒドロキシジフェニルメチル)ベンジルアルコール、ビスフェノールAにエチレンオキサイドの付加物、ビスフェノールAにプロピレンオキサイドの付加物等が挙げられる。ポリオールはイソシアネート基1モルに対して、水酸基の割合が0.02~2モルで使用するのが好ましい。

ポリアミンとしてはエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ベンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ローフエニレンジアミン、 $\alpha$ -フェニレンジアミン、ビペラジン、2-メチルビペラジン、2,5-ジメチルビペラジン、2-ヒドロキシトリメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジエ

チルアミノプロピルアミン、テトラエチレンベンタミン、エポキシ化合物のアミン付加物等が挙げられる。多価イソシアネートは水と反応して高分子物質を形成することもできる。

マイクロカプセルを作るときに、水溶性高分子を用いることができるが水溶性高分子は水溶性のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子のいずれでも良い。アニオン性高分子としては、天然のものでも合成のものでも用いることができる。例えば-COO-、-SO<sub>3</sub>-基等を有するものが挙げられる。具体的なアニオン性の天然高分子としてはアラビヤゴム、アルギン酸、ベクチン等があり、合成品としてはカルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチン、硫酸化デンプン、硫酸化セルロース、リグニンスルホン酸等がある。

また、合成品としては無水マレイン酸系(加水分解したものも含む)共重合体、アクリル酸系(メタクリル酸系も含む)重合体及び共重合体、ビニルベンゼンスルホン酸系重合体及び共重合体、カルボキシ変性ポリビニルアルコール等がある。

ノニオン性高分子としては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース等がある。

両性の化合物としてはゼラチン等がある。

これらの水溶性高分子は0.01~10重量%の水溶被として用いられる。マイクロカプセルの粒径は20μm以下に調整される。

本発明に用いるカプセルの大きさは80μm以下であり、特に保存性、取り扱い性の点から20μm以下が好ましい。またカプセルが小さすぎる場合には一定图形に対する表面積が大きくなり多量の壁剤が必要となる。このため0.1μm以上が好ましい。

本発明に係る、電子供与性無色染料はマイクロカプセル中に溶被状態で存在してもよく、また、固体の状態で存在してもよい。溶被を併用する場合、カプセル内に併用する溶被の量は電子供与性無色染料100重量部に対して1~500重量部の割合が好ましい。

本発明において用いられる溶被として天然油ま

たは合成油を併用することができる。これら溶被の例として例えば、綿実油、灯油、脂肪族ケトン、脂肪族エステル、バラフィン、ナフテン油、アルキル化ビニル、アルキル化ターフエニル、塩素化バラフィン、アルキル化ナフタレン及び1-フェニル-1-キシリルエタン、1-フェニル-1- $\alpha$ -エチルフェニルエタン、1,1'-ジトリルエタン等のごときジアリールエタン、フタル酸アルキルエステル(ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等)、リン酸エステル(ジフェニルホスフエート、トリフェニルホスフエート、トリクレジルホスフエート、ジオクチルブチルホスフエート)、クエン酸エステル(例えはアセチルクエン酸トリブチル)、安息香酸エステル(安息香酸オクチル)、アルキルアミド(例えはジエチルラウリルアミド)、脂肪酸エステル類(例えはジブトキシエチルサクシネート、ジオクチルアセレート)、トリメシン酸エステル類(例えはトリメシン酸トリブチル)、酢酸エチル、酢酸ブチルのごとき低級アルキル

アセテート、プロピオン酸エチル、二級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 $\beta$ -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、シクロヘキサン等がある。

また、マイクロカプセル化の時、電子供与性無色染料を溶解するための補助溶剤として揮発性の溶媒を併用してもよい。この種の溶媒としては例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド等があげられる。

本発明では保護層中にマット剤を添加する事が好ましい。マット剤としては例えばシリカ、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸ストロンチウム、ハロゲン化銀などの無機化合物及びポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレンのごときポリマー粒子や、カルボキシ酸粉、コーン粉、カルボキシニトロフェニル酸粉などの繊粉粒子などがあり、粒子径が1-20μmのものが好ましい。これらのマット剤のなかではポリメチルメタクリレート粒子とシリカ粒子が特に好ましい。シリカ粒子としては例えばFUJI-D

EIVISON CHEMICAL LTD.製のサイロイドAL-1、65、72、78、74、404、620、308、978、181、162、244、255、268、150等が好ましい。マット剤の添加量としては2-500mg/m<sup>2</sup>が好ましく、特に好ましくは5-100mg/m<sup>2</sup>である。

本発明では感光・感熱層、中間層、保護層等本発明の記録材料の各層に硬化剤を併用することが好ましい。特に保護層中に硬化剤を併用し、保護層の粘着性を低減する事が好ましい。硬化剤としては例えば、写真感光材料の製造に用いられる「ゼラテン硬化剤」が有用であり、例えばホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドのごときアルデヒド系の化合物、米国特許第3635718号その他に記載されている反応性のハロゲンを有する化合物、米国特許第3635718号その他に記載されている反応性のエチレン不飽和結合をもつ化合物、米国特許第3017280号その他に記載されているアジリジン系化合物、米国特許第3091537号その他に記載されているエポキシ系化合物、ムコクロル酸のようなハロゲノカルボ

キシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサン、ジクロジオキサン等ジオキサン類あるいは米国特許第3642486号や米国特許第3687707号に記載されているビニルスルホン類、米国特許第3841872号に記載されているビニルスルホンブレカーサー類、米国特許第3640720号に記載されているケトビニル類、あるいは又、無機硬化剤としてクロム明ばん、硫酸ジルコニアム、硫酸等を用いることができる。これらの硬化剤のなかで特に好ましい化合物は1,3,5-トリアクロイル-ヘキサヒドロ-8-トリアジンや1,2-ビスピニルスルホニルメタン、1,3-ビス(αビニルスルホニルメチル)ブロボノール-2、ビス(αビニルスルホニルアセトアミド)エタン、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-6-トリアジン・ナトリウム塩、2,4,6-トリエチレニミノ-9-トリアジンや硫酸等の化合物である。添加量としてはバインダーに対して0.5-5重量%が好ましい。

このほか、保護層にはその粘性を低下させる

ためにコロイダルシリカを添加してもよい。コロイダルシリカとしては例えば、日産化学製のスノーテックス20、スノーテックス30、スノーテックスC、スノーテックス0、スノーテックスN等が好ましい。添加量としてはバインダーに対して5-80重量%が好ましい。

また保護層には本発明の記録材料の白色度をあげるための蛍光増白剤やブルーイング剤としての青色染料を添加してもよい。

本発明の多色記録材料の場合、例えば、異なる色相に発色する電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセルと異なる波長の光に感光する光硬化性組成物を各層に含む多層の記録材料の構成を用い、かつ、感光・感熱層の間に紫外線吸収剤を含有する中間層を設ける。

中間層は主にバインダーと紫外線吸収剤より成り、必要に応じて硬化剤やポリマーラテックス等の添加剤を含有することができる。

紫外線吸収剤としてはベンゾトリアゾール系化合物、桂皮酸エチル系化合物、アミノアリリデ

ンマロンニトリル系化合物、ベンゾフェノン系化合物等業界公知の化合物を使用できる。

本発明で用いる 外線吸収剤は水中油溶分散法やポリマー分散法により乳化分散して所望の層とくに中間層に添加できる。水中油溶分散法では、沸点が例えば175℃以上の高沸点有機溶媒および例えば沸点が30℃以上160℃以下のいわゆる補助溶媒のいずれか一方の單独液または両者混合液に溶解した後、界面活性剤の存在下に水またはゼラチン水溶液またはポリビニルアルコール水溶液など水性媒体中に微細分散する。高沸点有機溶媒の例は米国特許第2,322,027号などに記載されている。更に、高沸点有機溶媒および補助溶媒の具体例としては前述のカプセル化時の溶媒と同じ溶媒を好ましく用いることができる。また、分散には転相を伴ってもよく、また必要におうじて補助溶媒を蒸留、又一デル水洗または脱外線過査などによって除去または減少させてから塗布に使用してもよい。

ラッテックス分散法の工程、効果および応用の

ラッテックスの具体例は米国特許第4,189,363号、西独特許出願(OLS)第2,541,274号および同第2,541,230号、特開昭49-74538号、同51-58943号、同54-32552号各公報やResearch Disclosure, Vol. 148, 1976年8月, item 14850などに記載されている。適当なラッテックスとしては、例えばアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル(例えば、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、カーブチルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート等)とモノマー(例えばアクリル酸、2-アクリルアミド、2-メチルプロパンスルホン酸等)の共重合ラテックスが好ましい。

本発明で最も好ましく用いる事の出来る紫外外線吸収剤として、隣接層に塗敷しにくい構造の紫外外線吸収剤、例えば紫外外線吸収剤を共重合したポリマーもしくはラッテックスがある。このような紫外外線吸収剤としては例えば欧州特許第127,819号や特開昭59-68731号、同59-26

733号、同59-23344号、英国特許2,118,315号、特開昭58-111842号、米国特許4,307,184号、同4,202,836号、同4,202,834号、同4,207,253号、同4,178,303号、特開昭47-560号等を参考にできる。

これらの紫外外線吸収剤は中間層に添加するが、必要に応じて保護層や感光・感熱層、中間層等本記録材料の各層のバインダーとしては上記水溶性高分子およびポリスチレン、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセテール、アクリル樹脂: 例えばポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレートやそれらの共重合体、フェノール樹脂、ステレン-ブタジエン樹脂、エチルセルロース、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、等の溶剤可溶性高分子あるいはこれらの高分子ラテックスを用いることができる。これらの中ではゼラチンおよびポリビニルアルコールが好ましい。

本発明において保護層、感光・感熱層、中間層等本記録材料の各層のバインダーとしては上記水溶性高分子およびポリスチレン、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセテール、アクリル樹脂: 例えばポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレートやそれらの共重合体、フェノール樹脂、ステレン-ブタジエン樹脂、エチルセルロース、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、等の溶剤可溶性高分子あるいはこれらの高分子ラテックスを用いることができる。これらの中ではゼラチンおよびポリビニルアルコールが好ましい。

本発明を用いて作られる感光・感熱性記録材料の各層には塗布助剤、帯電防止、スペリ性改良、

本発明において、光硬化性組成物の分散や電子供与性無色染料の分散およびカプセル化は好ましくは水溶性ポリマー中で行われるが、本発明で好ましく用いることのできる水溶性ポリマーとしては、25℃の水に対して5重量%以上溶解する化合物が好ましく、具体的には、ゼラチン、ゼラチン誘導体、アルブミン、カゼイン等の蛋白質、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、デンブン類(澱粉デンブンを含む)等の糖誘導体、アラビアゴムやポリビニルアルコール、ステレン-無

乳化分散、接着防止等種々の目的で、種々の界面活性剤を用いてよい。

界面活性剤としては例えば非イオン性界面活性剤であるサボニン、ポリエチレノキサイド、ポリエチレノキサイドのアルキルエーテル等ポリエチレノキサイド誘導体や

アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチナルキルフェニルエーテル類等のアニオン性界面活性剤、アルキルペタイン類、アルキルスルホベタイン類等の陽性界面活性剤、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤を必要に応じ用いる事ができる。

本発明の記録材料には、これまで述べた添加剤をふくめ必要に応じて様々な添加剤を添加することができる。例えば、イラジエーションやハレーションを防止する染剤、紫外線吸収剤、可塑剤、

蛍光増白剤、マット剤、塗布助剤、硬化剤、帶電防止剤や滑り性改良剤等の代表例は Research Disclosure, Vol. 176, 1978年12月, Item 17643、および Vol. 187, 1978年11月, Item 18716 に記載されている。

本発明の感光・感熱層用塗布液や前述の各層用の塗布液は必要に応じて溶媒中に溶解せしめ、所定の支持体上に塗布し、乾燥することにより本発明の記録材料が得られる。その場合に使用される溶媒としては、水、アルコール：例えばメタノール、エタノール、2-ブロノール、イソブロノール、2-ブタノール、sec-ブタノール、メチルセロソルブ、1-メトキシ-2-ブロノール；ハロゲン系の溶剤：例えばメテレンクロライド、エチレンクロライド；ケトン：例えばアセトン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン；エステル：例えば、酢酸メチルセロソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル；トルエン、キシレン等の單独物及びそれらの2種以上の混合物が例として挙げられる。これらの中では水が特に好ましい。

色層用の塗布液を支持体上に塗布するには、フレードコーティング、ロッドコーティング、ナイフコーティング、ロールドクターコーティング、コンマコーティング、リバースロールコーティング、トランスマーフロールコーティング、グラビアコーティング、キスロールコーティング、カーテンコーティング、エクストルージョンコーティング等を用いることができる。塗布方法としては Research Disclosure, Vol. 200, 1980年12月, Item 20036 X-V項を参考にできる。記録層の厚みとしては、0.1μから50μが適当である。

本発明の記録材料は種々な用途に利用できる。例えばコピアやファックス、プリンター、ラベル、カラーブルーフ、オーバーヘッドプロジェクター、第2原稿等の用途に本発明の記録材料を用いることができる。これらに適する支持体としては紙、コーティドペーパー、ラミネート紙、合成紙等の支持体やポリエチレンテレフタレートフィルム、三酢酸セルローズフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルムなどの透明フィルムや、アルミニウム、亜

鉛、銅などの金属の板、上述の支持体の表面に表面処理や下塗りや金属蒸着処理等の各種処理を施したものも挙げができる。支持体としては Research Disclosure, Vol. 200, 1980年12月, Item 20036 X-V項の支持体も参考にできる。また、これらの支持体は必要に応じて表面にアンチハレーション層、裏面にスペリ層、アンチスタッタク層、カール防止層、粘着剤層等目的に応じた層を設けることができる。

本発明の記録材料は、紫外光から可視光までの幅広い領域の光により高感度で記録できる。光源としては水銀灯、キセノンランプ、タンクスランプ、メタルハライドランプ、アルゴンレーザー、ヘリウムネオンレーザー、半導体レーザー等の各種レーザー、LED、蛍光灯等幅広い光源を使用できる。

画像記録方法としては、リスフィルムなどの原稿の密着露光、スライドや液晶画像等の拡大露光、原稿の反射光を利用した反射露光等の様々な露光方法を利用できる。多色記録を行なう場合は波長

のことなる光を用いて多層回面像記録を行なってもよい。波長の異なる光は光源の変更もしくは光フィルターの変更によりられる。

本発明の記録材料は上記像露光と同時にまたは像露光後に熱現像処理を行なう。この熱現像処理における加熱方法としては従来公知の様々な方法を用いることができる。加熱温度は一般に80℃ないし200℃、好ましくは100℃ないし160℃である。加熱時間は1秒ないし5分、好ましくは3秒ないし1分である。

本発明の記録材料は熱現像処理後に全面露光を行ない非硬化部分も光硬化させる事が好ましい。全面露光により地肌部の角色反応と角色部の消色反応とが抑制されるため画像の保存性が向上する。

#### 「発明の効果」

本発明の記録材料は不要な材料を必要としないモノシートタイプであり画像露光と加熱操作だけで簡単に鮮明な多色の画像を得る事が出来る。本発明の紫外線吸収剤を含有する中間層の効果により鮮明に各色画像を記録することができ、鮮明な

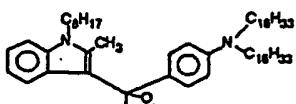
多色の画像が得られる。

#### 「合成例」

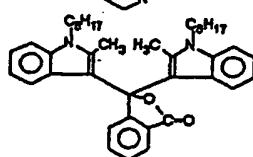
以下に本発明に用いることの出来る紫外線吸収剤ラテックスの具体的合成例を述べる。

電子受容性化合物(I)：ヒドロキシエチルアクリレートモノフタレート

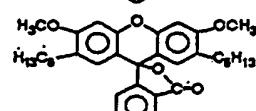
電子供与性顔色染料(I)：



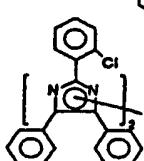
電子供与性顔色染料(2)：



電子供与性顔色染料(3)：



光重合開始剤(1)：



光重合開始剤(2)：2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-イオン

光重合開始剤(3)：[(C6H4-OC2=CC(Br)=CC2)-O-C6H4-]2N+Br-

分光增感顔色(1)：7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン

紫外線吸収剤(1)：[H3C2]2N-CH=CH-CH=CO-C(=O)OC12H25(n)-SO2-C6H5

紫外線吸収剤(2)：H3C-C6H4-CH=CO-C(=O)CN

高分子性紫外線吸収剤(1)：

[H3C2]2N-CH=CH-CH=CO-C(=O)OC6H4-CH=CH2-SO2-C6H5

高分子性紫外線吸収剤(2)：

H3C-C6H4-CH=CO-C(=O)OC(CH2)2COOC-CH=CH2-CN

界面活性剤(1)：

H19C9-C6H4-O(CH2)4SO3Na

界面活性剤(2)：C12H25SO3Na

界面活性剤(3)：H19C9-C6H4-O(CH2CH2O)3(CH2)4SO3Na

## &lt;合成例1&gt;

## 【紫外線吸収剤ラッテックス(1)の合成】

蒸留水 200mlと界面活性剤 0.5g をプラスコの中に入れ窒素気流中で 80℃にて搅拌した。この中に過硫酸カリウム 0.5g と亞硫酸水素ナトリウム 0.25g を添加した。更にその中に重合性紫外線吸収剤(1) 16g、ブチルアクリレート 33g およびアクリル酸 1g の混合物を少量ずつ添加し、全量添加後、更に過硫酸カリウム 0.5g と亞硫酸水素ナトリウム 0.25g を添加して 1 時間搅拌した。得られた液を 1N 硝酸ソーダ液にて pH6 に中和し、ろ紙通過して目的のラッテックスを得た。

## &lt;合成例2&gt;

## 【紫外線吸収剤ラッテックス(2)の合成】

<合成例1>の重合性紫外線吸収剤(1) 16g、ブチルアクリレート 33g およびアクリル酸 1g を重合性紫外線吸収剤(2) 5g、ブチルアクリレート 44g およびアクリル酸 1g に変更した以外は<合成例1>と同じ方法を行なって紫外線

吸収剤ラッテックス(2)を得た。

## &lt;合成例3&gt;

## 【紫外線吸収剤のラッテックス分散用ラッテックス(1)の合成】

蒸留水 400mlと界面活性剤 1g をプラスコの中に入れ窒素気流中で 80℃にて搅拌した。この中に過硫酸カリウム 1g と亞硫酸水素ナトリウム 0.5g を添加した。更にその中にブチルメタクリレート 79g、ブチルアクリレート 20g およびアクリル酸 1g の混合物を少量ずつ添加し、全量添加後、更に過硫酸カリウム 1g と亞硫酸水素ナトリウム 0.5g を添加して 1 時間搅拌した。得られた液を 1N 硝酸ソーダ液にて pH6 に中和し、ろ紙通過して目的のラッテックスを得た。

## 「実施例」

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

## &lt;実施例用の塗布液の調整&gt;

## 1. 【電子供与性無色染料カプセルの調整】

1-a. 電子供与性無色染料(1)カプセルの調

## 整

電子供与性無色染料(1) 12.4gを酢酸エチル 10.4g に溶解し、ジシクロヘキシルフタレート 12.4g とタケネートD-110N(武田薬品工業株式会社製) 27g とミリオネート MR200(日本ポリウレタン工業株式会社製) 3g を添加した。この溶液を、ポリビニルアルコール 4.6g と水 74g の混合液に添加し、20℃で乳化分散し、平均粒径 2.5  $\mu$ mの乳化液を得た。得られた乳化液に水 100g を加え、搅拌しながら 80℃に加温し、2 時間後に電子供与性無色染料(1)を芯に含有したカプセル液を得た。

## 1-b. 電子供与性無色染料(2)カプセルの調整

a.の電子供与性無色染料(1)を電子供与性無色染料(2)に変更した以外はa.と同じ方法により電子供与性無色染料(2)カプセルを得た。

## 1-c. 電子供与性無色染料(3)カプセルの調整

a.の電子供与性無色染料(1)を電子供与性無

色染料(3)に変更した以外はa.と同じ方法により電子供与性無色染料(3)カプセルを得た。

## 2. 【光硬化性組性物の乳化液の調整】

## 2-a. 光硬化性組性物(1)の乳化液の調整

光重合開始剤(1) 0.05g と分光増感色素(1) 0.05g と重合を促進するための助剤としてN-フェニルグリシンエチルエスチル 0.2g の酢酸エチル 3g 溶液に電子受容性化合物(1) 8g を添加した。この溶液を、7.5% PVA 水溶液 9.6g と 2% 界面活性剤(1)水溶液 0.8g と 2% 界面活性剤(2)水溶液 0.8g との混合溶液中に添加しホモジナイザー(日本精機株式会社製)にて 10000 回転で 5 分間乳化し、光硬化性組性物(1)の乳化液を得た。

## 2-b. 光硬化性組性物(2)の乳化液の調整

a.の光重合開始剤(1) 0.05g と分光増感色素(1) 0.05g を光重合開始剤(2) 0.8g に変更した以外はa.と同じ方法により光硬化性組性物(2)の乳化液を得た。

## 2-c. 光硬化性組成物(3)の乳化液の調整

a. の光重合開始剤(1) 0.05g と分光増感色素(1) 0.05g を光重合開始剤(3) 0.2g に変更した以外は a. と同じ方法により光硬化性組成物(3)の乳化液を得た。

## 2-d. 光硬化性組成物(4)の乳化液の調整

a. の光重合開始剤(1) 0.05g と分光増感色素(1) 0.05g を光重合開始剤(1) 0.05g と分光増感色素(1) 0.05g および紫外線吸収剤(1) 0.2g に変更した以外は a. と同じ方法により光硬化性組成物(4)の乳化液を得た。

## 2-e. 光硬化性組成物(5)の乳化液の調整

a. の光重合開始剤(1) 0.05g と分光増感色素(1) 0.05g を光重合開始剤(2) 0.8g と紫外線吸収剤(2) 0.2g に変更した以外は a. と同じ方法により光硬化性組成物(5)の乳化液を得た。

## 3. [紫外線吸収剤の分散物の調整]

## 3-a. 紫外線吸収剤(1)の乳化液の調整

性剤(2)水溶液 0.8g との混合溶液中に添加しホモジナイザー(日本精機株式会社製)にて10000回転で5分間乳化した。この乳化液を紫外線吸収剤のラテックス分散用ラテックス(1) 9.25g と5%PVA水溶液 25.5g と混合攪拌し、紫外線吸収剤(1)のラテックス分散液を得た。

## 3-b. 紫外線吸収剤(2)のラテックス分散液の調整

紫外線吸収剤(2) 0.28g を酢酸エチル 3g に溶解した溶液を、7.5%PVA水溶液 9.6g と2%界面活性剤(1)水溶液 0.8g と2%界面活性剤(2)水溶液 0.8g との混合溶液中に添加しホモジナイザー(日本精機株式会社製)にて10000回転で5分間乳化した。この乳化液を紫外線吸収剤のラテックス分散用ラテックス(1) 9.25g と5%PVA水溶液 25.5g と混合攪拌し、紫外線吸収剤(2)のラテックス分散液を得た。

## 4. [感光・感熱層用塗布液の調整]

## 4-a. 感光・感熱層(1)用塗布液の調整

紫外線吸収剤(1) 0.28g を酢酸エチル 3g およびフタル酸ジブチル 5g に溶解した溶液を、7.5%PVA水溶液 9.6g と2%界面活性剤(1)水溶液 0.8g と2%界面活性剤(2)水溶液 0.8g との混合溶液中に添加しホモジナイザー(日本精機株式会社製)にて10000回転で5分間乳化し、紫外線吸収剤(1)の乳化液を得た。

## 3-b. 紫外線吸収剤(2)の乳化液の調整

紫外線吸収剤(2) 0.28g を酢酸エチル 3g およびフタル酸ジブチル 5g に溶解した溶液を、7.5%PVA水溶液 9.6g と2%界面活性剤(1)水溶液 0.8g と2%界面活性剤(2)水溶液 0.8g との混合溶液中に添加しホモジナイザー(日本精機株式会社製)にて10000回転で5分間乳化し、紫外線吸収剤(2)の乳化液を得た。

## 3-c. 紫外線吸収剤(1)のラテックス分散液の調整

紫外線吸収剤(1) 0.28g を酢酸エチル 3g に溶解した溶液を、7.5%PVA水溶液 9.6g と2%界面活性剤(1)水溶液 0.8g と2%界面活

電子供与性無色染料(1)カプセル 4g と光硬化性組成物(1)の乳化液 12g と 15%PVA水溶液 12g とを混合し感光・感熱層(1)用塗布液を調整した。

## 4-b. 感光・感熱層(2)用塗布液の調整

電子供与性無色染料(2)カプセル 4g と光硬化性組成物(2)の乳化液 12g と 15%PVA水溶液 12g とを混合し感光・感熱層(2)用塗布液を調整した。

## 4-c. 感光・感熱層(3)用塗布液の調整

電子供与性無色染料(3)カプセル 4g と光硬化性組成物(3)の乳化液 12g と 15%PVA水溶液 12g とを混合し感光・感熱層(3)用塗布液を調整した。

## 4-d. 感光・感熱層(4)用塗布液の調整

電子供与性無色染料(4)カプセル 4g と光硬化性組成物(4)の乳化液 12g と 15%PVA水溶液 12g とを混合し感光・感熱層(4)用塗布液を調整した。

## 4-e. 感光・感熱層(5)用塗布液の調整

電子供与性無色染料(2)カプセル4gと光硬化性組成(5)の乳化液12gと15%PVA水溶液12gとを混合し感光・感熱層(5)用塗布液を調整した。

## 5. [中間層用塗布液の調整]

## 5-a. 中間層(1)用塗布液の調整

15%PVA水溶液4gと蒸留水3gと2%界面活性剤(3)水溶液0.5gと紫外線吸収剤(1)の乳化液3gとを混合し中間層(1)用塗布液を調整した。

## 5-b. 中間層(2)用塗布液の調整

15%PVA水溶液4gと蒸留水3gと2%界面活性剤(3)水溶液0.5gと紫外線吸収剤(2)の乳化液3gとを混合し中間層(2)用塗布液を調整した。

## 5-c. 中間層(3)用塗布液の調整

15%PVA水溶液4gと蒸留水3gと2%界面活性剤(3)水溶液0.5gと紫外線吸収剤(1)のラテックス分散液4gとを混合し中間層(3)

用塗布液を調整した。

## 5-d. 中間層(4)用塗布液の調整

15%PVA水溶液4gと蒸留水3gと2%界面活性剤(3)水溶液0.5gと紫外線吸収剤(2)のラテックス分散液4gとを混合し中間層(4)用塗布液を調整した。

## 5-e. 中間層(5)用塗布液の調整

15%PVA水溶液4gと蒸留水3gと2%界面活性剤(3)水溶液0.5gと紫外線吸収剤ラテックス(1)3gとを混合し中間層(5)用塗布液を調整した。

## 5-f. 中間層(6)用塗布液の調整

15%PVA水溶液4gと蒸留水3gと2%界面活性剤(3)水溶液0.5gと紫外線吸収剤ラテックス(6)4gとを混合し中間層(6)用塗布液を調整した。

## 5-g. 中間層(7)用塗布液の調整

15%PVA水溶液4gと蒸留水3gと2%界面活性剤(3)水溶液0.5gとを混合し中間層(7)用塗布液を調整した。

## 6. [保護層用塗布液の調整]

## 6-a. 保護層(1)用塗布液の調整

10%ゼラチン水溶液4.5gと蒸留水1.5gと2%界面活性剤(3)水溶液0.5gと1%の2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-2-トリアジン・ナトリウム塩水溶液1.5gと9401T-72(FUJI-DEVISON CHEMICAL LTD.製)を塗布量が50mg/m<sup>2</sup>となるだけの量とスノーテックスN1gとを混合し保護層(1)用塗布液を調整した。

## &lt;比較例. 1&gt;

感光・感熱層用塗布液(1)を100μのポリエチレンテレフタレートフィルム上にコーティングバーを用いて塗布層の乾燥重量が8g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、30℃で10分間乾燥した。この層の上に中間層(7)を乾燥重量が5g/m<sup>2</sup>になるように塗布乾燥し、次に、感光・感熱層用塗布液(2)を乾燥重量が8g/m<sup>2</sup>になるように塗布乾燥し、次に、中間層(7)を乾燥重量が5g/m<sup>2</sup>

になるように塗布乾燥し、感光・感熱層用塗布液(3)を乾燥重量が8g/m<sup>2</sup>になるように塗布乾燥し、更にその上に保護層(1)用塗布液をコーティングバーを用いて塗布層の乾燥重量が5g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、30℃で10分間乾燥して比較例. 1のサンプルを得た。

得られた感光・感熱性記録材料にシアン用の画像を現像したリスフィルムと410nm以下の光を遮断する光学フィルター(SC-41フィルター:富士写真フィルム株式会社製)を通り1000W高圧水銀灯(オーラ社製のジェットライト)からの紫外光で露光した。次にマゼンタ用の画像を現像したリスフィルムと360nm附近の光だけを透過する光学フィルター(BPB-36フィルター:富士写真フィルム株式会社製)を通り高圧水銀灯の光で露光し、更に、イエロー用の画像を現像したリスフィルムと300nm附近の光だけを透過する光学フィルター(BPB-30フィルター:富士写真フィルム株式会社製)を通り高圧水銀灯の光で露光して画像を得た。その後、110

ての熱板で5秒加熱したところフルカラー圖は得られず、イエロー圖像が主である圖像が得られた。

<比較例. 2>

感光・感熱層用塗布液(4)を100μのポリエチレンテレフタレートフィルム上にコーティングバーを用いて塗布層の乾燥重量が8g/㎡になるように塗布し、30℃で10分間乾燥した。この層の上に中間層(7)を乾燥重量が5g/㎡になるように塗布乾燥し、次に、感光・感熱層用塗布液(5)を乾燥重量が8g/㎡になるように塗布乾燥し、次に、中間層(7)を乾燥重量が5g/㎡になるように塗布乾燥し、感光・感熱層用塗布液(3)を乾燥重量が8g/㎡になるように塗布乾燥し、更にその上に保護層(1)用塗布液をコーティングバーを用いて塗布層の乾燥重量が5g/㎡になるように塗布し、30℃で10分間乾燥して比較例. 2のサンプルを得た。

得られた感光・感熱記録材料を比較例1.と同様の操作にて露光し加熱現像したところ、発色濃

様の操作にて露光し加熱現像したところ、鮮明なフルカラーの圖像が得られた。未露光部のシアン、マゼンタ、イエローの濃度は各々1.1、1.2、0.9であった。

<実施例. 2>

実施例. 1で用いた中間層である中間層(1)と中間層(2)の代りに、中間層(3)と中間層(4)を塗布したサンプルを作成した。

得られた感光・感熱記録材料を比較例1.と同様の操作にて露光し加熱現像したところ、鮮明なフルカラーの圖像が得られた。未露光部のシアン、マゼンタ、イエローの濃度は各々1.2、1.2、1.0であった。

<実施例. 3>

実施例. 1で用いた中間層である中間層(1)と中間層(2)の代りに、中間層(5)と中間層(6)を塗布したサンプルを作成した。

得られた感光・感熱記録材料を比較例1.と同

度の低い不鮮明なフルカラーの圖像が得られた。

<実施例. 1>

比較例. 1 サンプルの中間層として中間層(1)と中間層(2)を塗布したサンプルを作成した。

感光・感熱層用塗布液(1)を100μのポリエチレンテレフタレートフィルム上にコーティングバーを用いて塗布層の乾燥重量が8g/㎡になるように塗布し、30℃で10分間乾燥した。この層の上に中間層(1)を乾燥重量が5g/㎡になるように塗布乾燥し、次に、感光・感熱層用塗布液(2)を乾燥重量が8g/㎡になるように塗布乾燥し、次に、中間層(2)を乾燥重量が5g/㎡になるように塗布乾燥し、感光・感熱層用塗布液(3)を乾燥重量が8g/㎡になるように塗布乾燥し、更にその上に保護層(1)用塗布液をコーティングバーを用いて塗布層の乾燥重量が5g/㎡になるように塗布し、30℃で10分間乾燥して実施例. 1のサンプルを得た。

得られた感光・感熱記録材料を比較例1.と同

様の操作にて露光し加熱現像したところ、鮮明なフルカラーの圖像が得られた。未露光部のシアン、マゼンタ、イエローの濃度は各々1.4、1.4、1.1であった。

この実施例から明らかなように、紫外線吸収剤を含有する中間層を設けた本発明の感光・感熱性記録材料を用いると各感光・感熱層の感光波長の充分な分離ができる、鮮明な多色の圖像を得る事が出来る。特に紫外線吸収剤を單置体を共重合したラテックスを用いると、発色濃度の高い鮮明な多色の圖像を得る事が出来る。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社